

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000016835 A**

(43) Date of publication of application: **18.01.00**

(51) Int. Cl.

C03C 8/14
G02F 1/1333
G03F 7/004
H01J 9/02
H01J 11/02

(21) Application number: **10183834**

(22) Date of filing: **30.06.98**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **MASAKI YOSHIKI**
TANAKA AKIHIKO

(54) INSULATION PASTE FOR DISPLAY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an insulation paste used for displays, good in the dispersion of glass powder, giving coating films free from defects such as voids and pin holes and enabling the formation of smooth insulating films having excellent electric insulating properties and excellent protecting film effects by compounding glass powder having a specific average particle diameter and a specific maximum particle diameter and an organic component in a specified ratio.

SOLUTION: The glass powder preferably has an average particle diameter of 0.3-1.5 μm , the maximum particle

diameter of $\leq 10 \mu\text{m}$, a tap density of $\geq 0.8 \text{ g/cm}^3$, a glass transition point of 400-500°C and a softening point of 450-550°C, and a particle size distribution having a 10 vol.% particle diameter of 0.2-0.8 μm and a 90 vol.% particle diameter of $\leq 2.5 \mu\text{m}$. The glass powder contains bismuth oxide, etc., and preferably contains $\geq 80 \text{ wt.}\%$ of glass, for example, comprising 20-70 wt.% of bismuth oxide, 3-30 wt.% of silicon oxide, 10-30 wt.% of boron oxide, 2-40 wt.% of zinc oxide, and 8-20 wt.% of barium oxide. The insulation paste used for displays comprises 70-95 wt.% of the glass powder and 5-30 wt.% of an organic component.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-16835
(P2000-16835A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 3 C 8/14 | | C 0 3 C 8/14 | 2 H 0 2 5 |
| G 0 2 F 1/1333 | 5 0 5 | G 0 2 F 1/1333 | 5 0 5 2 H 0 9 0 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 4 G 0 6 2 |
| H 0 1 J 9/02 | | H 0 1 J 9/02 | F 5 C 0 2 7 |
| 11/02 | | 11/02 | B 5 C 0 4 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平10-183834

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 明彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ用絶縁ペースト

(57) 【要約】

【課題】 ガラス粉末分の分散性および充填性が良好で、欠陥発生のないペースト塗布膜を形成できるディスプレイ用絶縁ペーストを提供する。

【解決手段】 平均粒子径が0.3～1.5 μm、最大粒子径が10 μm以下であるガラス粉末70～95重量%と有機成分5～30重量%を含むことを特徴とするディスプレイ用絶縁ペーストとする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】平均粒子径が 0.3～1.5 μm 、最大粒子径が 10 μm 以下であるガラス粉末 70～95 重量%と有機成分 5～30 重量%を含むことを特徴とするディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 2】前記ガラス粉末の 10 体積%粒子径が 0.2～0.8 μm 、90 体積%粒子径が 2.5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 3】前記ガラス粉末のタッパ密度が 0.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 4】前記ガラス粉末が、ガラス転移点 400～500℃、軟化点 450～550℃であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 5】前記ガラス粉末が、酸化物換算表記で、
 酸化ビスマス 20～70 重量%
 酸化珪素 3～30 重量%
 酸化ホウ素 10～30 重量%
 酸化亜鉛 2～40 重量%
 酸化バリウム 8～20 重量%
 の組成範囲からなるものを 80 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 6】前記ガラス粉末が、酸化物換算表記で、
 酸化鉛 40～80 重量%
 酸化珪素 10～30 重量%
 酸化ホウ素 8～20 重量%
 酸化亜鉛 2～12 重量%
 酸化アルミニウム 1～6 重量%
 の組成範囲からなるものを 80 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 7】前記ガラス粉末が、アルカリ金属を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1～6 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 8】前記有機成分が感光性有機成分であることを特徴とする請求項 1～7 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 9】前記感光性有機成分が感光性モノマ、感光性オリゴマもしくはポリマを主成分とし、光重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤を含むものであることを特徴とする請求項 8 に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【請求項 10】電子放出素子を用いた画像形成装置、プラズマディスプレイパネルまたはプラズマアドレス液晶ディスプレイの絶縁膜の形成に用いられることを特徴とする請求項 1～9 いずれか 1 項に記載のディスプレイ用絶縁ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子を用いた画像形成装置、プラズマディスプレイパネル、またはプラズマアドレス液晶ディスプレイの部材に形成される絶縁膜に用いられるディスプレイ用絶縁ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】大きく重いブラウン管に代わる画像形成装置として、軽く、薄型のいわゆるフラットディスプレイが注目されている。フラットディスプレイとして液晶ディスプレイが盛んに研究開発されているが、画像が暗い、視野角が狭いといった課題が残っている。この液晶ディスプレイに代わるものとして自発光型の放電型ディスプレイであるプラズマディスプレイパネルや電子放出素子を用いた画像形成装置が提案されており、液晶ディスプレイに比べて明るい画像が得られると共に、視野角が広い、さらに大画面化、高精細化の要求に応えうることから、そのニーズが高まりつつある。

【0003】プラズマディスプレイパネルの場合、それぞれの機能を付与した前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に設けられた放電空間内で、電極間にプラズマ放電を生じさせ、放電空間内に封入されたガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてることにより表示が行われる。

【0004】このようなプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板および背面ガラス基板の表面には、しばしばパッシベーション膜（保護膜）として薄膜の絶縁膜が設けられる。さらに、前面ガラス基板と背面ガラス基板にはそれぞれ電極が形成されているが、これらを被覆する形で厚膜の絶縁膜が全面に形成されている。絶縁膜には、ガラス組成物が用いられるが、例えば、特開平 8-119665 号公報においては、基板の反りが少なく、残留歪みが小さいため割れが生じにくく、さらに電気的特性に優れているガラス組成物として酸化鉛系ガラス組成物の使用が提案されている。

【0005】また、特開平 9-312133 号公報では、前面ガラス基板上に幅の広い透明導電膜とそれに積層された幅の狭い金属膜とから構成される電極と、電極を被覆する誘電体層を有するプラズマディスプレイパネルにおいて、誘電体層をアルカリ系低融点ガラスを用いて構成する方法が開示されている。さらに特開平 9-320458 号公報においては、電極を覆う誘電体層の形成を、未硬化状態の厚さが 15～50 μm の低融点ガラスを含むドライガラスペーストフィルムを加熱・加圧して積層する工程とそれを焼成する工程により行う方法が記載されている。

【0006】一方、電子放出素子としては、大別して熱陰極電子放出素子と冷陰極電子放出素子の 2 種類が知られている。冷陰極電子放出素子には、電界放出型（F

E型と称す)、金属/絶縁層/金属型(MIM型と称す)や表面伝導型電子放出素子などがあり、冷陰極電子放出素子を用いた画像形成装置は、電子放出素子から放出される電子ビームを蛍光体に照射して蛍光を発生させることで画像を表示するものである。

【0007】例えば、特開平10-12140号公報によれば、電子放出素子の作製において、素子電極を絶縁するために真空蒸着法、印刷法、スパッタ法などで形成された酸化珪素などの絶縁性材料で構成された絶縁膜が用いられる。またその膜厚は、絶縁膜の製法および素子電極間に印加される電圧を考慮して設定されるが、数十nm〜数 μm の範囲が好ましい。

【0008】さらに、冷陰極電子放出素子を用いた画像形成装置においても、プラズマディスプレイパネルと同様、前面ガラス基板と背面ガラス基板にそれぞれに必要な機能を付与して用いるが、背面ガラス基板には、複数の電子放出素子とそれらの素子を接続するためのマトリックス状の配線が設けられている。これらの配線はX方向およびY方向に設置され、電子放出素子の電極の部分で交差するが、この交差部において両者を絶縁するために帯状の絶縁膜を必要としている。このような層間絶縁膜は、例えば酸化鉛を主成分とするガラスを用いて、膜厚10〜100 μm 、好ましくは20〜50 μm で形成される。

【0009】例えば、特開平9-283060号公報では、絶縁膜の下に下配線を形成した後、それに直交する形で帯状の絶縁膜を設置し、その絶縁膜の上に上配線を形成している。

【0010】従って、電子放出素子を用いた画像形成装置においても、プラズマディスプレイと同様、比較的薄膜の絶縁膜と厚膜の絶縁膜が形成され、上記したように絶縁膜や誘電体層は、電気的絶縁性の発揮や、パッシベーション膜としての遮蔽効果の発現などの機能を有する必要がある。通常、真空蒸着法、スパッタ法あるいは印刷法で作製される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、真空蒸着法やスパッタ法などの真空条件を必要とする絶縁膜の作製方法は、高価な製造設備を要することが問題であり、特に上記のように大画面化を目指すフラットディスプレイの場合に、大面積の基板を処理しなければならず、製造装置コストの負担が大きくなる。一方、印刷法は、安価な作製法として多用されている。これは、絶縁膜を構成するガラス成分と有機成分からなる絶縁ペーストを、主としてスクリーン印刷の手段で全面またはパターン状に塗布し、その後、焼成して絶縁膜を形成する方法である。しかし、絶縁ペーストの特性が最適化されていないと、絶縁ペーストを塗布して形成した膜にボイド、ピンホールなどの欠陥が発生するため、1層の塗布では完全な絶縁効果を有する膜が得られず、複数回の塗布を行って積

層させるなどの煩瑣な工程を必要とするなどの問題点がある。

【0012】そこで本発明は、安価な絶縁ペーストを用いる印刷法においても、ペースト塗布膜にボイド、ピンホールなどの欠陥が発生しない高性能なディスプレイ用絶縁ペーストの提供をその目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、平均粒子径が0.3〜1.5 μm 、最大粒子径が10 μm 以下であるガラス粉末70〜95重量%と有機成分5〜30重量%を含むことを特徴とするものである。

【0014】特に、ガラス粉末の粒度の分布として、10体積%粒子径が0.2〜0.8 μm 、90体積%粒子径が2.5 μm 以下であることが好ましく、さらにガラス粉末のタッパ密度が0.8 g/cm^3 以上であることが、より好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。

【0016】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、プラズマディスプレイパネルや電子放出素子を用いた画像形成装置またはプラズマアドレス液晶ディスプレイなどのディスプレイの絶縁膜の形成に好ましく用いられるものである。

【0017】ディスプレイ用絶縁ペーストは、ガラス粉末70〜95重量%と有機成分5〜30重量%とで構成され、前記ガラス粉末の平均粒子径が0.3〜1.5 μm 、最大粒子径が10 μm 以下である必要がある。

【0018】ペースト中のガラス粉末の割合が70重量%未満であると、ガラス粉末の量が少なくなりすぎて、焼成後に緻密かつボイドの少ない膜形成ができない。また95重量%を越えると、ガラス粉末の量が多くなりすぎてペースト化したときのレベリング性が低下するようになり、均一な膜が形成できなくなる。

【0019】一般に、粒子の付着力は表面積に依存するので、粒子径の小さいものほど凝集しやすいので、粒子径の小さい粒子はペースト中に均一に分散され難く、ペーストを塗布した膜に空隙が出来やすく欠陥を生じ、所望の絶縁膜形成が困難になる。一方、粒子径が大きすぎると、焼成後の絶縁膜にボイドが生じたり、表面の平滑性が損なわれたりする。ペーストへの充填性が良好で凝集性が少ないペーストが得られると共に、焼成後に得られる絶縁膜の緻密性や表面特性に支障のないガラス粉末の粒子径が上記の通りである。

【0020】平均粒子径が0.3 μm 未満ではガラス粉末の凝集性が大きく、充填性、塗布性、パターン形成性が悪くなり、1.5 μm より大きいと形成された絶縁膜に欠陥を生じることになる。さらに最大粒子径が10 μm を越えると、絶縁膜に欠陥が生じる。

【0021】さらに、ガラス粉末の粒度の分布として、10体積%粒子径が0.2~0.8 μ m、90体積%粒子径が2.5 μ m以下であることが好ましい。

【0022】ここでの粒子径は、レーザー散乱・回折法によって測定した値であり、測定装置は、マイクロトラク社HRA粒度分布計(MODEL No. 9320-X100)を用いた。測定条件は次の通りである。

【0023】

試料量 : 1g

分散条件 : 精製水中で1~1.5分間超音波分散。分散しにくい場合は0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中で行う。

【0024】

粒子屈折率 : ガラスの種類により変更

溶媒屈折率 : 1.33

測定回数 : 2回

さらにガラス粉末のタップ密度が0.8g/cm³以上であると、ペーストを構成する際の充填性、分散性に優れ、ペースト中に気泡、凝集物を生じにくい、緻密で欠陥のない塗布膜形成が容易になる。絶縁ペースト膜の内部が均質になることは光透過性を高めるので、フォトリソグラフィ法によりパターン形成を行う、いわゆる感光性ペーストを用いる場合に好ましい。タップ密度が0.9g/cm³以上であることがより好ましい。

【0025】タップ密度は、JIS Z2500(2045)に記載の通り、振動させた容器内の粉末の単位体積当たりの質量である。本発明において、タップ密度は、TSUTSUI SCIENTIFIC INSTRUMENTS Co. A.B.D. POWDER TESTERを用い、ガラス粉末を入れた100cc容器を5分間振動した後、ガラス粉末を摺りきり、100cc当たりの質量を測定して得た値である。

【0026】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、所望の箇所に所望の厚さに塗布し、必要に応じて塗布後パターン形成してから焼成されて、有機成分を熱分解除去(脱バインダー)してガラス成分からなる絶縁膜となる。従って、ペーストを構成するガラスが上記した好ましい粒度とその分布ならびにタップ密度を有することが重要であり、ペーストのガラスの充填性、分散性、ペーストの塗布性、ペーストから得られる塗布膜の緻密性、気泡の発生などに影響を与える。

【0027】また、本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、プラズマディスプレイパネルにおけるパッシベーション膜や誘電体層、電子放出素子を用いた画像形成装置における素子電極や上下配線用の層間絶縁膜の形成に好ましく用いられるものであり、いずれも絶縁膜形成工程は、ナトリウムなどの不純物含有量を低減させたガラス、青板ガラスなどのガラス基板上で行われる。

【0028】このため、本発明のディスプレイ用絶縁ペーストに用いられるガラス粉末は、ガラス転移点400~500℃、軟化点450~550℃の熱特性を有する

ものが好ましい。ガラス転移点が500℃より高く、軟化点が550℃より高い場合には、焼成工程において基板ガラスの熱変形が起こる可能性がある。また、ガラス転移点が400℃より低く、軟化点が450℃より低い場合には、絶縁膜を形成した後に、その絶縁膜を伴う部材または部品が経過する後工程においての加熱条件で変形、変質などの変化を起こす可能性があるのが好ましくない。

【0029】このような熱特性を有するガラス粉末成分として、酸化ビスマスを含む組成物および酸化鉛を含む組成物が好ましく挙げられる。

【0030】酸化ビスマスを含むガラスとしては、酸化物換算表記で、

| | |
|--------|----------|
| 酸化ビスマス | 20~70重量% |
| 酸化珪素 | 3~30重量% |
| 酸化ホウ素 | 10~30重量% |
| 酸化亜鉛 | 2~40重量% |
| 酸化バリウム | 8~20重量% |

の組成範囲からなるガラスを80重量%以上含有するものが好ましい。

【0031】上記ガラス組成において、酸化ビスマスは、20~70重量%の範囲で配合される。20重量%未満では、焼成温度や軟化点を制御するのに効果が少ない。70重量%を超えるとガラスの耐熱温度が低くなりすぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。また酸化ビスマスは比重が高いので、その含有比率が大きくなるに従い、ガラスの密度が大になり、従って屈折率が大きくなるので、この点からも70重量%以下が好ましい。

【0032】酸化珪素は、3~30重量%の範囲で配合される。3重量%未満の場合は、ガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、またガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こることがある。30重量%を超えると、軟化点やガラス転移点が上昇し、耐熱温度が高くなる。このため580℃以下でガラス基板上に緻密に焼き付けることが難しくなり、気泡が残留し、電気絶縁性が低下する傾向がある。また酸化珪素は屈折率が低い成分であり、割合が高くなるに従い、屈折率も低くなるため、この点からも30重量%以下が好ましい。

【0033】酸化ホウ素は、10~30重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。30重量%を超えるとガラスの安定性が低下する。

【0034】酸化亜鉛は、2~40重量%の範囲で配合される。2重量%未満では緻密性向上の効果が無く、40重量%を超えると、焼き付け温度が低くなり過ぎて制御が難しくなり、また絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0035】酸化バリウムは8~20重量%の範囲で配

合される。8重量%未満では、ガラスの焼き付け温度および電気絶縁性を制御するのが難しくなる。また、20重量%を超えるとガラス層の安定性や緻密性が低下する。

【0036】同様の熱特性を有する酸化鉛を含有するガラス組成物としては、酸化物換算表記で、

| | |
|----------|----------|
| 酸化鉛 | 40～80重量% |
| 酸化珪素 | 10～30重量% |
| 酸化ホウ素 | 8～20重量% |
| 酸化亜鉛 | 2～12重量% |
| 酸化アルミニウム | 1～6重量% |

の組成範囲からなるガラスを80重量%以上含有するものが好ましく挙げられる。

【0037】上記組成において、酸化鉛が40重量%未満では、軟化点が高く流動性が悪く焼成不足となり、緻密性が損なわれる傾向がある。また、80重量%を超えると、熱膨張係数が大きくなり過ぎて、ガラス基板の反りの原因となることがあるので好ましくない。

【0038】酸化珪素は、10～30重量%の範囲で配合される。10重量%未満では、軟化点が低くなり過ぎ耐熱性は低下し、後工程において支障を生じる懸念がある。しかし、30重量%を超えると軟化点が高くなり過ぎてガラス基板への焼き付けが難しくなるため好ましくない。

【0039】酸化ホウ素の配合量が8重量%未満では焼き付け不良となることがあり、20重量%を超えると化学的耐久性が悪くなるため好ましくない。

【0040】酸化亜鉛は、その配合量が2重量%未満ではガラスの融解性が悪く、12重量%を超えると化学的耐久性が悪くなるため好ましくない。

【0041】酸化アルミニウムは、ガラスの化学的耐久性の向上のため使用する。1重量%未満では効果がなく、6重量%を超えるとガラスの軟化点が高くなり過ぎるのでガラス基板への焼き付けが難しくなる。

【0042】絶縁膜を構成するガラスの好ましい組成は上記の通り、酸化ビスマス含有系の配合組成を有するもの、および酸化鉛含有系の配合組成を有するものであるが、さらにこれらのガラスは、実質的にアルカリ金属を含有しないことが好ましい。実質的に含有しないとは、含有しても0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であることを意味する。

【0043】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは既知の塗布方法のいずれかを用いて塗布し、乾燥後、焼成して絶縁膜をガラス基板全面に形成することができる。

一方、絶縁膜をパターン状に形成する場合には、スクリーン印刷法、フォトリソ膜を用いてパターン化した後エッチングする方法、およびペースト自体に感光性の機能を付与してパターン化を行う感光性ペースト法などが用いられる。

【0044】特に電子放出素子を用いた画像形成装置に

おいて、素子の電極間を接続する上下配線の絶縁のために通常10～100 μ m、好ましくは20～50 μ mの層間絶縁膜が形成される。この層間絶縁膜自体は帯状または突起部や凹部を有する変形帯状に形成されるが、さらに絶縁膜上の配線と素子電極とを接続するためのコンタクトホールを形成するなどのパターン化が必須であり、用いる絶縁ペーストが高精度のパターン加工のできることが非常に有効となる。

【0045】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、いずれの方法に用いてもよいが、特に有機成分を感光性有機成分とし、パターン形状で絶縁膜を形成する場合に用いると、工程の簡便性および得られる絶縁膜の形状と寸法精度などの点で優れたものが得られる。

【0046】感光性有機成分には、パターン形成の露光工程で、露光部分が可溶化するタイプ（ポジ型）と不溶化するタイプ（ネガ型）がある。ガラス粉末を多量に混合して用いる本発明のディスプレイ用絶縁ペーストの場合、種々の塗布法に適応し、形成された絶縁膜パターンの形状、焼成における熱分解性などを考慮すると、材料選択のバリエーションが多い露光で不溶化するタイプの感光性有機成分を用いるのが好ましい。

【0047】このような不溶化タイプの感光性有機成分は、バインダーに相当するオリゴマもしくはポリマ、感光性モノマおよび光重合開始剤を基本成分とする。

【0048】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストに用いられる感光性有機成分は、バインダーとなるオリゴマもしくはポリマ自体にも感光性を付与したものを、それに感光性モノマを配合したものを主成分とし、光重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

【0049】感光性モノマとしては、活性な炭素-炭素二重結合を有する化合物が主として用いられるが、官能基として、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基などを有する単官能及び多官能化合物が挙げられる。中でも多官能アクリレート化合物および多官能メタクリレート化合物を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0050】バインダーとして加えられるオリゴマもしくはポリマは、光反応で形成される硬化物の物性の向上やペーストの粘度の調整などの役割を果たすと共に、未露光ペーストの溶解性をコントロールする機能を有する成分である。これらのオリゴマもしくはポリマは、炭素-炭素二重結合を有する化合物から選ばれた成分の重合または共重合により得られた炭素連鎖の骨格を有するものが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0051】共重合するモノマとしては、不飽和カルボン酸などが有用であり、露光後に未露光部分をアルカリ水溶液で溶解現像できる絶縁ペーストを与えることができる。こうして得られた側鎖にカルボキシル基などの酸

基を有するオリゴマもしくはポリマの酸価は50～160、好ましくは70～140の範囲になるようにコントロールするのが望ましい。

【0052】感光性オリゴマもしくはポリマとして使用するには、分子側鎖にカルボキシル基と不飽和二重結合を含有する重量平均分子量2000～6万のものが好ましい。より好ましくは、3000～4万である。不飽和二重結合を側鎖に導入するには、カルボキシル基を側鎖に有するオリゴマもしくはポリマに、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドを付加反応させる方法が適用される。

【0053】アルカリ水溶液現像性のためのカルボキシル基数とオリゴマもしくはポリマを感光性にするエチレン性不飽和基数とは、反応条件により自由に選択することができる。

【0054】これらの感光性成分を含有するペーストに露光した場合、感光性成分が重合および架橋反応して現像液に不溶性となる。そのためにペーストには、活性ラジカルを発生して、ラジカル重合や架橋反応を開始する成分として、光重合開始剤が添加される。光重合開始剤には、1分子系直接開裂型、イオン対間電子移動型、水素引き抜き型、2分子複合系など機構的に異なる種類があり、本発明においては、1分子系直接開裂型から選ばれた化合物が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。光重合開始剤の使用は1種または2種以上使用することも可能であり、その添加量は、ガラス粉末含有量などを考慮して、感光性成分に対して2～30重量%用いることが好ましい。

【0055】また、本発明のディスプレイ用絶縁ペーストの場合、比較的多量のガラス粉末が分散状態で加えられているので、露光された光はペースト内部で散乱されることが不可避であり、それに起因すると考えられるパターン形状の太りやパターン間の埋まり（残膜形成）が発生しやすい。このため感光性成分を露光する場合、一定の露光量以下の照射部分は現像液に溶解し、それ以上では現像液に不溶になるのが理想的である。散乱光によって生じるような低い露光量で光反応した部分が現像液で溶解してしまえば、パターン形状の太りや残膜形成は解消される。しかしながら、現像のラチチュード（許容範囲）は、このようになり難いので、少ない露光量による光反応を重合禁止剤の添加によって抑止することが好ましい。従ってペーストに重合禁止剤を添加することが、少ない露光量で発生したラジカルを捕捉したりして重合を失活させるので、太りや残膜になる部分の硬化を抑制することができ、好ましい。

【0056】このような重合禁止剤としては、ラジカル連鎖禁止作用、三重項の消去作用、ハイドロパーオキシドの分解作用を有するものであれば特に限定されず、1種または2種以上を使用してもよい。その添加量は、

ペースト中に0.01～5重量%が好ましく、より好ましくは0.03～3重量%である。この範囲より少なければ重合禁止の効果が発揮されず、多くなると感度が低下する。

【0057】またペーストに紫外線吸収剤を配合することが、優れた形状のパターンを得るのに有効である。これらの紫外線吸収剤を添加し、露光光源として最もよく利用される超高圧水銀灯からの光の波長範囲のうちh線（405nm）とi線（365nm）付近の波長の光を吸収させ、光重合開始剤に吸収されるh線やi線付近の波長の光量を減らし、g線波長の光の透過率を上げることにより、ペースト塗布膜の下層まで十分光硬化させることができるようになる。

【0058】紫外線吸収剤としては、350～400nmの波長領域に吸収極大を有するもので、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、インドール系化合物からなる群から選択したものが挙げられる。

【0059】紫外線吸収剤の添加量は、ペースト中に0.01～2重量%の範囲であり、これらの範囲を外れると、h線およびi線の吸収能力が不足したり、g線の透過率が下がり、ペーストの感度が低下し好ましくない。

【0060】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、例えば、ガラス粉末、感光性モノマー、感光性オリゴマもしくはポリマー、光重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤を成分とし、必要に応じて増感剤、分散剤、安定剤などの添加剤および溶媒などの各成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合・分散することにより製造することができる。

【0061】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストが感光性である場合のパターン化された絶縁膜の形成は、例えば次のように行われる。先ず、ガラス基板、または既に設置された電極や配線の上にペーストを塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、スリットダイ法などの既知の方法が用いられる。塗布する方法により適当なペースト粘度が異なるので、有機溶媒の添加量を加減するか、増粘剤などを使用することがある。

【0062】次に所望のパターンを有するフォトマスクを介して超高圧水銀灯を用いて露光し、未露光部分をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する。現像は、浸漬法、スプレー法、ブラシ法などを用いる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの水溶液が使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、一般的なアミン化合物を用いる。アルカリ水溶液の濃度は、可溶部を完全に除去する一方、露光部のパターンを剥離させたり、侵食したりする恐れのない0.05～5重量%が好ましく、0.1～

3重量%がより好ましい。現像時の温度は、20～50℃で行うことが工程管理上好ましい。

【0063】このようにして得られたパターン化されたペースト塗布膜を焼成してパターン化された絶縁膜を形成する。この工程で、光硬化された感光性有機成分を熱分解して除去し、同時にガラス粉末を焼結させて所望の絶縁膜を作製することができる。

【0064】このように本発明のディスプレイ用絶縁ペーストを感光性とすることにより、所望の膜厚と形状を有する絶縁膜を簡便に得ることが可能であり、高精細に絶縁膜を設置する目的に合致した絶縁ペーストとなる。さらに、パターン化を必要としない用途においても、不要箇所のペーストを除去する工程で感光性であることを特徴として、作業が容易になるというメリットを活用することができる。

【0065】なお有機成分を感光性とせず、バインダーとしてセルロースやアクリル系（ポリメチルメタアクリレート（PMMA）など）の樹脂などを使用したペーストとしてもよく、該ペーストは、塗布方法に応じ有機溶媒で粘度を調整して塗布・焼成し、絶縁膜を形成できる。

【0066】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストを用いることで緻密かつ平滑な欠陥のない絶縁膜が容易に形成できるので、電子放出素子を用いた画像形成装置、プラズマディスプレイパネルおよびプラズマアドレス液晶ディスプレイの所望の箇所に膜厚を選択し、パターン形状を選択して絶縁膜を作製する際に好ましく用いることができる。

【0067】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の濃度は断りのない場合は重量%である。実施例1

ガラス粉末として、下記の組成および特性を有する酸化ビスマス含有系ガラスを用いた。

【0068】（組成）酸化ビスマス37%、酸化珪素7%、酸化ホウ素19%、酸化亜鉛20%、酸化バリウム12%、酸化アルミニウム5%。

【0069】（特性）ガラス転移点500℃、軟化点539℃、平均粒子径1.2μm、最大粒子径8μm、10体積%粒子径0.6μm、90体積%粒子径2.1μm、タップ密度0.85g/cm³。

【0070】エチルセルロース10%含有のテルピネオール溶液60g、上記の酸化ビスマス含有系ガラス粉末70gを混合し、三本ロールで混練して絶縁ペーストを得た。

【0071】この絶縁ペーストを、ソーダガラス基板にブレードコーター法で塗布し、乾燥して厚さ3.5μmの塗布膜を形成した。この塗布膜を560℃で、20分間焼成してパッシベーション膜として作用する絶縁膜を

形成した。得られた絶縁膜の膜厚は2.5μmであった。

【0072】このパッシベーション膜として作用する絶縁膜は、絶縁ペーストの1回だけの塗布で形成されたものであり、ピンホールなどの欠陥がなく、保護効果は十分であった。

【0073】実施例2

用いる酸化ビスマス含有ガラスの粒度分布を下記のように変更した以外は実施例1を繰り返した。

【0074】平均粒子径0.6μm、最大粒子径5.5μm、10体積%粒子径0.4μm、90体積%粒子径1.8μm、タップ密度0.76g/cm³

この絶縁ペーストの塗布性は良好で、乾燥厚み3μmに塗布した膜に欠陥はなく、焼成して膜厚1.8μmの表面平滑で透明な絶縁膜が得られた。

【0075】実施例3

酸化鉛62%、酸化珪素18%、酸化ホウ素12%、酸化亜鉛4%、酸化アルミニウム4%の組成を有する酸化鉛含有ガラスを用いた以外は、実施例1を繰り返した。この酸化鉛含有ガラスの平均粒子径は1.1μm、最大粒子径は6μm、タップ密度は0.8g/cm³であった。得られた乾燥膜厚2.7μmの塗布膜にはピンホールなどの欠陥はなかった。焼成して得られた絶縁膜の厚みは1.5μmであった。

【0076】実施例4

感光性銀ペーストを用いてピッチ150μm、線幅40μmのストライプ状の電極パターンを形成した300mm角のガラス基板（旭硝子社製PD-200）を、空气中で580℃、20分間焼成することで、ガラス基板上に膜厚3μmの電極が形成されたディスプレイ用基板を得た。

【0077】実施例1で作製した絶縁ペーストの粘度を調整して、電極が形成されたガラス基板上にスクリーン印刷法で塗布・乾燥し、乾燥膜厚20μmのペースト塗布膜を得た。これを560℃、30分間焼成して膜厚13μmの電極を覆う誘電体層を形成した。この誘電体層の上に隔壁を形成してプラズマディスプレイパネル用の背面ガラス基板を形成した。誘電体層にはボイド、ピンホールなどの欠陥は見られなかった。

【0078】実施例5

幅の広い透明導電膜（スパッタ法で形成したITO膜）とそれに積層された幅の狭い金属（Al）膜とから構成される電極が形成されたプラズマディスプレイパネルの前面板となるガラス基板に、実施例1で用いた酸化ビスマス含有系ガラスからなる絶縁ペーストを、乾燥膜厚18μmに塗布し、これを焼成して膜厚12μmの誘電体層を形成した。この誘電体層は平滑表面を有し、高い透明性を示す。

【0079】実施例6

実施例1で用いた酸化ビスマス含有系ガラス75重量

部、感光性ポリマ (X-4007) 12重量部、感光性モノマ (MGP400) 12重量部、光重合開始剤 (IC369) 2.5重量部、重合禁止剤 (HQME) 0.14重量部、紫外線吸収剤 (スダンIV) 0.06重量部を配合し、γ-ブチロラクトンの添加量で粘度を調整して感光性の絶縁ペーストを作製した。

【0080】青板ガラス基板に、スパッタ蒸着法で金属薄膜形成後、フォトリソエッチング法によって素子電極を形成した。材質は厚み50ÅのTiを下引きとして厚み1000ÅのNi薄膜からなり、中央部で電極間隔20μm、電極幅300μmである。下配線は銀ペーストインキの印刷焼成で得られた厚み約7μmの印刷配線であり、素子電極の一方と接続されている。

【0081】このように素子電極および電極の一方を接続する下配線が形成された基板上に感光性の絶縁ペーストを全面にスクリーン印刷法で塗布し、乾燥厚み20μmのペースト膜を塗設した。下配線に対し直交しその上に形成する上配線より広幅の帯状パターンを有し、さらに電極のもう一方と上配線を接続するためのコンタクトホールパターンを有するフォトマスクを介して、パターン露光・現像を行った後、焼成してコンタクトホールを有する帯状の層間絶縁膜を形成した。

【0082】パターン露光には、15mW/cm²の出力の超高压水銀灯を用い、300mJ/cm²の露光量を与えた。現像は、35℃に保持したモノエタノールアミンの0.2%水溶液を用い、150秒間シャワーして行った。水洗・乾燥した後、パターン化されたペースト塗布膜は、560℃で15分間焼成して、パターン化された膜厚14μmの層間絶縁膜とした。

【0083】上配線は、層間絶縁膜の上に下配線と同様に、銀ペーストの印刷・焼成により、約7μmの膜厚で形成した。コンタクトホールを通じてのもう一方の電極との接続が完全に行われるよう銀ペーストの塗布に留意した。通電テストにより、上下配線間の絶縁および電極との接続が完全に機能していることを確認した。

【0084】実施例7

ガラス成分を実施例3で用いた酸化鉛含有系ガラスとした以外は実施例6と同様にして絶縁膜を作製し、パターン化された層間絶縁膜を形成した。通電テストにより、上下配線間の絶縁および電極との接続が完全に機能していることを確認した。

【0085】実施例8

ガラス成分を実施例2で用いた酸化ビスマス含有系ガラスをとしたこと、およびコンタクトホール部を帯状絶縁膜の周辺部の凹部として形成した以外は実施例6を繰り返して絶縁膜を作製し、パターン化された層間絶縁膜を形成した。通電テストにより、上下配線間の絶縁および電極との接続が完全に機能していることを確認した。

【0086】比較例1

実施例1と同じガラス組成であるが、粉末の粒度分布として次のものを用いた。すなわち、平均粒子径2.1μm、最大粒子径11μm、10体積%粒子径0.7μm、90体積%粒子径5.5μm、タップ密度0.70g/cm³の粉末を用いて、実施例1と同じようにしてペーストを作製した。該ペーストを実施例1と同様にソーダガラス基板に塗布し、560℃で、20分間焼成して厚み3.1μmの絶縁膜を形成した。得られた絶縁膜は、表面の平滑性が劣り、ピンホールが多数発生し、不均一な膜となった。

【0087】比較例2

ペースト組成が、ガラス粉末97重量%と有機成分3重量%である以外は、実施例1を繰り返した。焼成後の塗布膜(厚み3.5μm)を観察したところ、表面凹凸が激しくピンホールの多い膜となった。

【0088】略記号の説明

X-4007: 40%メタクリル酸、30%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応した重量平均分子量43,000、酸価95の側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するポリマ。

【0089】

MGP400: $X_2NCH(CH_3)CH_2(OCH_2CH(CH_3))_nNX_2$

ここでX=-CH₂CH(OH)CH₂OCOCH(CH₃)=CH₂

n=2~10

IC369: Irgacure369 (チバ・ガイギー社製品)

2-ベンジル-2-シメチルアミノ-1-(4-メルフォリノフェニル)ブタノン-1

HQME: ハイドロキノンモノメチルエーテル
スダンIV 紫外線吸収剤 (東京化成工業(株)製)

【0090】

【発明の効果】本発明のディスプレイ用絶縁ペーストは、平均粒子径が0.3~1.5μm、最大粒子径が10μm以下であるガラス粉末70~95重量%と有機成分5~30重量%を含むことを特徴とする。このため、ガラス粉末の分散性良好なペーストが得られ、ペースト塗布膜にボイド、ピンホールなどの欠陥が生じないので優れた電気絶縁性や保護膜効果を有する平滑な絶縁膜を形成することができ、印刷法であっても簡単に絶縁膜を形成することができる。特にガラス粉末が、10体積%粒子径0.2~0.8μm、90体積%粒子径2.5μm以下、またタップ密度0.8g/cm³以上であると、本発明の効果が一層顕著となる。

【0091】さらに、ペーストの有機成分として感光性有機成分を用いることにより、簡便にパターン化した絶縁膜が形成できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB17 AC01 AD01 BC32
BC42 BC51 BC85 CA00 CC01
CC02 CC08 FA17 FA29
2H090 HB02X HC05 HC15 LA05
4G062 AA08 AA10 BB01 DA03 DA04
DB03 DC03 DC04 DD05 DD06
DD07 DE03 DE04 DE05 DF01
EA01 EB01 EC01 ED01 EE01
EF01 EG03 EG04 FA01 FA10
FB01 FC01 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
GA04 GA05 GA06 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM08 MM27
5C027 AA06
5C040 DD06